

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039522 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B22F 3/22, 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011624

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2003 (21.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 526.8 29. Oktober 2002 (29.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOHLFROMM,
Hans [DE/DE]; Landteilstasse 4, 68163 Mannheim
(DE). FELDER, Raimund [DE/DE]; Lincolnstr.3,
67434 Neustadt (DE). MAAT, Johan Herman Hendrik
[NL/DE]; Dürerstr.101, 68163 Mannheim (DE). BLÖ-
MACHER, Martin [DE/DE]; Auf der Höhe 56, 67149
Meckenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL POWDER INJECTION MOLDING MATERIAL AND METAL POWDER INJECTION MOLDING METHOD

(54) Bezeichnung: METALLPULVERSPRITZGUSSMASSE UND VERFAHREN ZUM METALLPULVERSPRITZGUSS

(57) Abstract: Disclosed is a novel metal powder injection molding material containing a) 40 to 70 percent by volume of powdered metal, including at least 50 percent by weight relative to the entire quantity of metal of an iron-containing powder, at least 90 percent by weight relative to the quantity of the iron-containing powder of the particles of said iron-containing powder having an effective diameter of at least 40 micrometers, b) 30 to 60 percent by volume of a thermoplastic binder, and c) 0 to 5 percent by volume of a dispersing adjuvant and/or other optional adjuvants. Said injection molding material is deformed by injection molding, the binder is removed from the injection-molded pieces, and the injection-molded pieces from which the binder has been removed are sintered.

(57) Zusammenfassung: Eine neue Metallpulverspritzgussmasse enthält a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens 90 Gew.%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen, b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel. Diese Spritzgussmasse wird durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile werden gesintert.

WO 2004/039522 A1

Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum Metallpulverspritzguss

10/533315

JC17 Rec'd PCT/PTO 29 APR 2005

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Metallpulverspritzguss.

Metallpulverspritzguss (metal injection moulding, „MIM“, oder auch mit dem generischen Begriff powder injection moulding, PIM, bezeichnet (im Amerikanischen jeweils auch „molding“)) ist ein pulvermetallurgisches Verfahren, bei dem durch Spritzguss einer thermoplastischen Spritz-

10 gussmasse, die Metallpulver und einen Anteil von üblicherweise mindestens 30 Vol.-% eines thermoplastischen Binders enthält, ein Formkörper erzeugt wird, aus dem anschließend der Binder entfernt wird, und der danach zum fertigen Werkstück gesintert wird. Der Metallpulverspritzguss kombiniert die Vorteile der aus der Kunststofftechnik bekannten Formgebung durch Spritzguss mit denen der klassischen Pulvermetallurgie. Bei der klassischen Pulvermetallurgie

15 (powder metallurgy, oft als „P/M“ bezeichnet) wird Metallpulver, oft mit bis zu 10 Vol.-% Schmiermittel wie Öl oder Wachs versetzt, durch Pressen in die gewünschte Form gebracht, und der Pressling wird anschließend gesintert. Der Vorteil der pulvermetallurgischen Verfahren liegt in der Freiheit der Werkstoffauswahl. Mit pulvermetallurgischen Verfahren können beim Sintern eines Metallpulvergemisches Werkstoffe erzeugt werden, die mit schmelzmetallurgi-

20 schen Verfahren nicht herstellbar sind. Ein wesentlicher Nachteil der klassischen Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern ist, dass sie nicht zur Herstellung von Werkstücken mit komplexeren geometrischen Formen geeignet ist. Beispielsweise können Formen mit Hinterschnitten, also Vertiefungen quer zur Pressrichtung, nicht durch Pressen und Sintern erzeugt werden. Beim Spritzguss hingegen kann praktisch jede beliebige Form erzeugt werden. Dage-

25 gen ist es ein Nachteil des Metallpulverspritzgusses, das bei größeren Werkstücken gelegentlich Anisotropien in der Gussform auftreten, und dass ein separater Schritt zur Entfernung des Binders durchgeführt werden muss. Metallpulverspritzguss wird daher vorwiegend für relativ kleine und kompliziert geformte Werkstücke angewendet.

30 Ein wichtiger Parameter für pulvermetallurgische Techniken ist die Korngröße der verwendeten Metallpulvers oder der Bestandteile des verwendeten Metallpulvergemisches. Meist wird dazu ein sogenannter „d90-Wert“ in der Einheit Mikrometer angegeben. Er besagt, dass 90 Gew.-% des betreffenden Pulvers in Form von Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens diesem d90-Wert vorliegen. Gelegentlich werden analoge d10- oder d50-Werte angegeben. (Gelegent-

35 lich wird auch der Großbuchstabe „D“ verwendet, der Wert also als D10, D50 oder D90 bezeichnet). Bei kugelförmigen Partikeln entspricht die gemessene Partikelgröße dem Kugeldurchmesser, bei nicht kugelförmigen Partikeln wird durch das Messverfahren (üblicherweise Laserlichtbeugung) notwendigerweise ein effektiver Durchmesser der Partikel gemessen, der dem Durchmesser kugelförmiger Partikel des gleichen Volumens entspricht.

Beim Metallpulverspritzguss Eisen enthaltender Werkstoffe werden stets vergleichsweise feine Metall-, insbesondere Eisen- oder Stahlpartikel verwendet. Die feinen Metallpartikel sind zwar vergleichsweise teuer und sind durch ihre Agglomerationsneigung und Pyrophorie schwierig in der Handhabung, haben aber bessere Sintereigenschaften. Dies ist insbesondere bei niedriglegierten Stählen wichtig (unter niedriglegierten Stählen werden im Rahmen dieser Erfindung Stähle mit einem Eisengehalt von mindestens 90 Gew.-%, also einem Gehalt an Legierungselementen von höchstens 10 Gew.-% verstanden), da hochlegierte Stähle typischerweise erheblich besser sinterbar sind, also einfacher homogene und dichte Sinterwerkstücke ergeben als niedriglegierte Stähle. Beim Metallpulverspritzguss, insbesondere bei der Herstellung von Sinterformteilen aus niedriglegierten Stählen, werden daher stets Eisen- oder Stahlpulver mit einem d₉₀-Wert im Bereich von 0,5 bis 20 Mikrometer, und nur sehr selten bis höchstens etwa 35 Mikrometer verwendet. Durch den vergleichsweise hohen Binderanteil in der einsatzfertigen Metallpulverspritzgussmasse, der den Kontakt der einzelnen Metallpartikel mit dem Luftsauerstoff verhindert, ist die Pyrophorie feiner Metallpartikel in Pulverspritzgussmassen beherrschbar. Bei der klassischen Pulvermetallurgie dagegen führen die feinen Pulver mit ihrer Agglomerationsneigung üblicherweise zu ungleichmäßiger Füllung der Pressform, und Pyrophorie des Metallpulvers ist nicht tolerabel. Deshalb werden in der klassischen Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern stets vergleichsweise grobe Partikel mit einem d₉₀-Wert oberhalb von 40 Mikrometer eingesetzt.

20

A. R. Erickson und R. E. Wiech: „Injection Molding“, in: ASM Handbook, Vol 7, „Powder Metallurgy“, American Society for Metals, 1993 (ISBN 0-87170-013-1), geben einen Überblick über die Metallpulverspritzguss-Technik. R. M. German und A. Bose: „Injection Molding of Metals and Ceramics“, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1997, (ISBN 1-878-954-61-X) stellen die Technik des Pulverspritzgusses (Metall und Keramik) zusammenfassend dar, insbesondere gibt Kapitel 3 einen Überblick über die zum Pulverspritzguss verwendeten Pulver. L. F. Pease III und V. C. Potter: „Mechanical Properties of P/M Materials“ offenbaren typische Legierungen für pulvermetallurgische Verfahren und die erreichbaren Eigenschaften der so hergestellten Werkstücke.

30

EP 446 708 A2 (Äquivalent: US 5,198,489), EP 465 940 A2 (Äquivalent: US 5,362,791), EP 710 516 A2 (Äquivalent: US 5,802,437) und WO 94/25 205 (Äquivalent: US 5,611,978) offenbaren verschiedene Spritzgussmassen zum Einsatz in Metallpulverspritzgussverfahren, und Metallpulverspritzgussverfahren, bei denen der Binder katalytisch aus spritzgegossenen Teilen entfernt wird, die anschließend gesintert werden. EP 582 209 A1 (Äquivalent: US 5,424,445) lehrt bestimmte Dispergatoren zur Verwendung als Hilfsmittel in Pulverspritzgussmassen. WO 01/81 467 A1 offenbart ein Bindersystem zum Metallpulverspritzguss. WO 96/08 328 A1

35

offenbart dagegen eine typische Zusammensetzung für die klassische Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern mit bis zu 10 Gew.-% eines Polyetherwachses als Schmiermittel.

5 Es besteht weiterhin Bedarf nach breiter anwendbaren und vor allem preiswerteren Spritzgussmassen und Spritzgussverfahren. Insbesondere stellt sich die Aufgabe, ein kostengünstiges und breit anwendbares Verfahren zum Metallpulverspritzguss und eine Spritzgussmasse dafür zu finden. Demgemäß wurde eine Metallpulverspritzgussmasse gefunden, die

- a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens
10 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,
 - b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und
 - c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel
- 15 enthält. Weiterhin wurde ein Verfahren zum Metallpulverspritzguss gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Spritzgussmasse durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile sintert.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält ein vergleichsweise außerordentlich grobes Eisen- oder Eisenlegierungspulver. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis,
20 dass trotz gegenteiliger Meinung der Fachwelt auch ein derartiges grobes Metallpulver zu befriedigenden Ergebnissen beim Metallpulverspritzguss führt, und zwar auch und insbesondere bei der Erzeugung von Sinterformteilen aus niedriglegierten Stählen. Die groben Metallpulver führen zu einer ganz erheblichen Kostenreduktion für die Metallpulverspritzgussmassen und ihre Handhabung ist deutlich einfacher. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Sinterformteile weisen mindestens ebenso gute Eigenschaften auf wie mit klassischer Pulvermetallurgie erzeugte Sinterformteile, können aber auch in sehr komplexen Geometrien hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält im Allgemeinen mindestens 40
30 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 45 Vol.-% sowie im Allgemeinen höchstens 70 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 60 Vol.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Volumen der Spritzgussmasse, Metallpulver. Dies kann, wie in der Pulvermetallurgie allgemein üblich, ein einziges reines Metallpulver sein, ein Gemisch aus verschiedenen reinen Metallpulvern, ein reines Pulver einer Metalllegierung, ein Gemisch von verschiedenen Metalllegierungspulvern oder auch ein
35 Gemisch eines oder mehrerer reiner Metallpulvern mit einem oder mehreren Metalllegierungspulvern. Die Gesamtzusammensetzung des Pulvers bestimmt die Gesamtzusammensetzung des fertigen Sinterformteils und wird der gewünschten Zusammensetzung entsprechend gewählt, wobei, wie ebenfalls in der Pulvermetallurgie üblich, eine Einstellung des gewünschten

Kohlenstoff-, Sauerstoff- und/oder Stickstoffgehalts des fertigen Sinterformteils auch noch während der Sinterung erfolgen kann.

Mindestens eines der in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse enthaltenen Metallpulver
5 enthält Eisen. Vorzugsweise ist das Eisen enthaltende Pulver ein niedriglegierter Stahl oder
reines Eisen. In einer Ausführungsform besteht das Metallpulver in der erfindungsgemäßen
Pulverspritzgussmasse vollständig aus Eisen, wahlweise mit einem Kohlenstoffgehalt im Be-
reich von 0 bis 0,9 Gew.-%. In einer anderen Ausführungsform besteht das Metallpulver aus
10 einem niedriglegierten Stahl, der 0 bis 0,9 Gew.-% Kohlenstoff, 0 bis 10 Gew.-% Nickel, 0 bis 6
Gew.-% Molybdän, 0 bis 11 Gew.-% Kupfer, 0 bis 5 Gew.-% Chrom, 0 bis 1 Gew.-% Mangan, 0
bis 1 Gew.-% Silizium, 0 bis 1 Gew.-% Vanadium, 0 bis 1 Gew.-% Kobalt, Rest Eisen, enthält,
wobei die Gesamtmenge der vorhandenen Elemente, die nicht Eisen sind, höchstens 10 Gew.-%
beträgt. In diesem Fall ist die Gesamtmenge des in der erfindungsgemäßen Metallpulver-
spritzgussmasse enthaltenen Metallpulvers vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% Eisen.

15 Mindestens 50 Gew.-% des Metallpulvers, bezogen auf die gesamte Metallpulvermenge, in der
erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse bestehen aus dem Eisen enthaltenden Pulver. Vor-
zugsweise bestehen mindestens 60 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 80
Gew.-% des Metallpulvers, bezogen auf die gesamte Metallpulvermenge, in der erfindungsge-
20 mäßen Pulverspritzgussmasse bestehen aus dem Eisen enthaltenden Pulver. In einer Ausfüh-
rungsform der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse wird ausschließlich das Eisen enthal-
tende Pulver als Metallpulver verwendet.

Es ist jedoch ebenso möglich, neben dem Eisen enthaltenden Pulver andere Metallpulver einzu-
25 setzen, die wahlweise neben anderen Elementen auch weiteres Eisen enthalten oder sogar aus
Eisen bestehen. Beispielsweise wird nach der sogenannten „master-alloy-Technik“ aus Eisen-
pulver und einem Pulver aus einer eisenfreien Legierung der gewünschten Legierungselemente
oder aus einem entsprechenden hochlegierten Stahl oder entsprechenden Gemischen („vorle-
giertes“ oder „anlegiertes“ Pulver) ein niedriglegierter Stahl erzeugt. Diese Techniken sind be-
30 kannt. Für die vorliegende Erfindung ist lediglich entscheidend, dass mindestens 50 Gew.-% des
in der Pulverspritzgussmasse vorhandenen Metallpulvers aus einem Eisen enthaltenden Pulver
bestehen, von dessen Partikeln wiederum mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge die-
ses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer
aufweisen. Mit anderen Worten: Das Metallpulver in der erfindungsgemäßen Metallpulverspritz-
35 gussmasse enthält mindestens 50 Gew.-% eines Eisen enthaltenden Pulvers mit einer Partikel-
größe, ausgedrückt als d90-Wert, von mindestens 40 Mikrometer. Der Anteil des Metallpulvers,
der nicht von diesem Eisen enthaltenden Pulver gebildet wird, ist ein beliebiges, für den Metall-

pulverspritzguss geeignetes Metallpulver oder -pulvergemisch, und wird gemäß der gewünschten Endzusammensetzung der herzustellenden Sinterformteile gewählt.

Das Eisen enthaltende Pulver in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse besteht aus Partikeln, von denen mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen. Vorzugsweise liegt dieser effektive Durchmesser bei mindestens 50 Mikrometer und in besonders bevorzugter Weise bei mindestens 60 Mikrometer. Mit anderen Worten, das Eisen enthaltende Pulver hat einen d90-Wert von mindestens 40, vorzugsweise von mindestens 50 und in besonders bevorzugter Weise von mindestens 60. Ein gut geeigneter d90-Wert ist beispielsweise 70. Der d90-Wert wird mittels Laserlichtbeugung nach der Norm ISO/DIS 13320 „Particle Size Analysis Guide to Laser Diffraction“ bestimmt.

Die in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse verwendeten Metallpulver sind gängige Handelswaren.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält im Allgemeinen mindestens 30 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 40 Vol.-% sowie im Allgemeinen höchstens 60 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 55 Vol.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Volumen der Spritzgussmasse, eines thermoplastischen Binders. Die wesentliche Aufgabe des Binders ist es, der Pulverspritzgussmasse thermoplastische Eigenschaften zu verleihen, und ein wesentliches Kriterium für die Eignung eines bestimmten Thermoplasten als Binders ist seine Entfernbarkeit im Anschluss an den Spritzguss. Es sind verschiedene Binder und Verfahren zur Entfernung von Bindern („Entbinderung“) aus Pulverspritzgussteilen bekannt, beispielsweise thermisches Entbindern durch Pyrolyse des Thermoplasten, Entbinderung durch Anwendung eines Lösungsmittels oder die katalytische Entbinderung durch katalytische Zersetzung des Thermoplasten. Als thermoplastischer Binder der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse kann jeder für den Pulverspritzguss bekannte thermoplastische Binder gewählt werden.

Bequemerweise wird ein katalytisch entfernbarer Binder verwendet. Derartige Bindersysteme basieren üblicherweise auf Polyoximethylen als Thermoplast. Polyoximethylen depolymerisiert säurekatalysiert und kann so schnell und bei vergleichsweise tiefen Temperaturen aus den spritzgegossenen Teilen entfernt werden. Vorzugsweise besteht der thermoplastische Binder aus einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und 0 bis 50 Gew.-% eines mit dem Polyoximethylenhomo- oder copolymerisat nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen lässt, oder einer Mischung solcher Polymeren. Derartige Binder sind bekannt und beispielsweise in EP 446 708 A2,

EP 465 940 A2 und WO 01/81467 A1, auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, offenbart.

Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse enthält wahlweise auch Dispergierhilfsmittel und/oder sonstige Hilfsmittel in einer Menge von bis zu 5 Vol.-%. Vorzugsweise enthält sie mindestens 1 Gew.-% Dispergierhilfsmittel und/oder sonstige Hilfsmittel. Dispergierhilfsmittel dienen der Verhinderung von Entmischungsvorgängen, und sind beispielsweise aus den oben in Bezug genommenen Schriften und aus EP 582 209 A1, auf deren Lehre hiermit ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannt. Sonstige Hilfsmittel werden üblicherweise zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften der Pulverspritzgussmasse zugegeben. Als weiteres Hilfsmittel wird gelegentlich auch Kohlenstoff, meist in Form von Graphit oder in Form pyrolysierbarer Polymere, zugegeben, um während der Sinterung den Kohlenstoffgehalt des Sinterformteils einzustellen. Diese Maßnahmen sind bekannt, beispielsweise aus den oben in Bezug genommenen Schriften.

Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse wird in üblicher Weise durch Vermischen ihrer Komponenten hergestellt. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung durch gründliches Vermischen in der Schmelze oder zumindest in teigiger Form. Geeignet sind dazu alle Apparaturen, in denen teigartige bis flüssige Substanzen gründlich durchmischt werden können, beispielsweise beheizbare Kneten. Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse wird in Form von Partikeln erzeugt, die zur Beschickung üblicher Spritzgussmaschinen geeignet sind, beispielsweise Stränglinge, Extrudate, Pellets oder gebrochene Knetmasse.

Das erfindungsgemäße Pulverspritzgussverfahren wird wie übliche Pulverspritzgussverfahren durchgeführt. Dazu wird die erfindungsgemäße Spritzgussmasse (der sogenannte „Feedstock“) durch Spritzguss zu sogenannten „Grünlingen“ verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit (die sogenannte „Entbinderung“) und dadurch aus den Grünlingen die sogenannten „Braunlinge“ erzeugt, und die Braunlinge werden zu fertigen Sinterformteilen gesintert.

Die Verformung des Feedstocks erfolgt auf konventionelle Weise mit üblichen Spritzgussmaschinen. Die Formkörper werden auf übliche Weise, beispielsweise durch Pyrolyse oder durch eine Lösungsmittelbehandlung vom thermoplastischen Binder befreit. Aus der bevorzugten erfindungsgemäßen Spritzgussmasse mit einem Binder auf Basis von Polyoximethylen wird der Binder vorzugsweise katalytisch entfernt, indem die Grünlinge auf bekannte Weise mit einer gasförmigen Säure enthaltenden Atmosphäre wärmebehandelt werden. Diese Atmosphäre wird durch Verdampfen einer Säure mit ausreichendem Dampfdruck hergestellt, bequemerweise durch Durchleiten eines Trägergases, insbesondere Stickstoff, durch ein Vorratsgefäß mit einer Säure, vorteilhafterweise Salpetersäure, und anschließendes Einleiten des säurehaltigen

- Gases in den Entbinderungssofen. Die optimale Säurekonzentration im Entbinderungssofen ist von der gewünschten Stahlzusammensetzung und von den Dimensionen des Werkstücks abhängig und wird im Einzelfall durch Routineversuche ermittelt. Im allgemeinen wird zur Entbinderung eine Behandlung in einer derartigen Atmosphäre bei Temperaturen im Temperaturbereich von 20 °C bis 180 °C über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden genügen. Nach der Entbinderung etwaige noch vorhandene Reste des thermoplastischen Binders und/oder der Hilfsstoffe werden beim Aufheizen auf Sintertemperatur pyrolysiert und dadurch vollständig entfernt.
- 10 Nach der Formgebung und anschließender Entfernung des Binders wird der Formkörper in einem Sinterofen zum Sinterformteil gesintert. Die Sinterung erfolgt nach bekannten Methoden. Je nach gewünschten Ergebnis wird beispielsweise unter Luft, Wasserstoff, Stickstoff, unter Gasgemischen oder im Vakuum gesintert.
- 15 Die zur Sinterung und optimale Zusammensetzung der Ofenatmosphäre, der Druck und die optimale Temperaturführung hängen von der exakten chemischen Zusammensetzung des eingesetzten oder herzustellenden Stahls ab und sind bekannt oder im Einzelfall anhand weniger Routineversuche leicht zu ermitteln.
- 20 Die optimalen Aufheizraten werden durch einige Routineversuche leicht ermittelt, üblicherweise betragen sie mindestens 1 °C pro Minute, vorzugsweise mindestens 2 °C pro Minute und in besonders bevorzugter Weise mindestens 3 °C pro Minute. Aus wirtschaftlichen Erwägungen wird im allgemeinen eine möglichst hohe Aufheizrate angestrebt. Um einen negativen Einfluss auf die Qualität der Sinterung zu vermeiden, wird jedoch meist eine Aufheizrate unterhalb von 25 20 °C pro Minute einzustellen sein. Unter Umständen ist es vorteilhaft, während des Aufheizens auf die Sintertemperatur eine Wartezeit bei einer Temperatur, die unterhalb der Sintertemperatur liegt, einzuhalten, beispielsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zwei Stunden, beispielsweise eine Stunde, eine Temperatur im Bereich von 500 °C bis 700 °C, beispielsweise 600 °C, zu halten.
- 30 Die Sinterdauer, also die Haltezeit bei Sintertemperatur, wird im Allgemeinen so eingestellt, dass die Sinterformteile ausreichend dicht gesintert sind. Bei üblichen Sintertemperaturen und Formteilgrößen beträgt die Sinterdauer im Allgemeinen mindestens 15 Minuten und vorzugsweise mindestens 30 Minuten. Die Gesamtdauer des Sintervorgangs bestimmt die Produktionsrate wesentlich, deshalb wird die Sinterung vorzugsweise so durchgeführt, dass der Sintervorgang 35 aus wirtschaftlicher Sicht nicht unbefriedigend lang dauert. Im Allgemeinen wird der Sintervorgang (einschließlich Aufheiz-, aber ohne Abkühlphase) nach höchstens 14 Stunden abgeschlossen werden können.

Der Sintervorgang wird durch Abkühlen der Sinterformteile beendet. Je nach der Zusammensetzung des Stahls kann ein bestimmtes Abkühlverfahren erforderlich sein, beispielsweise ein möglichst schnelles Abkühlen, um Hochtemperaturphasen zu erhalten oder die Entmischung der Komponenten des Stahls zu verhindern. Im allgemeinen ist es auch aus wirtschaftlichen Überlegungen wünschenswert, möglichst schnell abzukühlen, um eine hohe Produktionsrate zu erreichen. Die Obergrenze der Abkühlrate ist erreicht, wenn in wirtschaftlich unbefriedigend hoher Menge Sinterformteile mit durch zu schnelles Abkühlen bedingten Fehlern wie Springen, Reißen oder Verformung auftreten. Die optimale Abkühlrate wird demnach in wenigen Routineversuchen leicht ermittelt.

Anschließend an die Sinterung kann jede gewünschte Nachbehandlung, beispielsweise Sinterhärtung, Austenitisierung, Anlassen, Härtung, Vergütung, Aufkohlung, Einsatzhärtung, Karbonitrierung, Nitrierung, Wasserdampfbehandlung, Lösungsglühen, Abschrecken in Wasser oder Öl und/oder heißisostatisches Pressen der Sinterformteile oder Kombinationen dieser Behandlungsschritte vorgenommen werden. Manche dieser Behandlungsschritte – wie etwa Sinterhärtung, Nitrierung oder Karbonitrierung – können auch in bekannter Weise während der Sinterung durchgeführt werden.

20 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Formkörpern aus Fe-Ni-C-Stahl mit 2 Gew.-% Nickel und 0,5 Gew.-% C:

In einem beheizbaren Laborknetter wurden 4400 g Eisenpulvers (Typ ASC 300 der Firma Höganäs AB, 26383 Höganäs, Schweden, mit $d_{50} = 30$ Mikrometer, $d_{90} = 70$ Mikrometer, 0,01 Gew.-% Kohlenstoff), 90 g Nickelpulver ($d_{90} = 26$ Mikrometer) und 2,2 g Graphitpulver ($d_{90} = 8$ Mikrometer) sowie einem Binder aus 500 g Polyoximethylen, 70 g Polypropylen und 30 g eines Dispergators durch Kneten vermischt und beim Abkühlen zu einem Granulat gebrochen. Das Granulat wurde mit einer Schnecken-spritzgussmaschine zu Zugprüfstäben mit 85,5 mm Länge und 4 mm Durchmesser verarbeitet (gemäß MPIF Standard 50, 1992). Die Spritzlinge wurden in einem Kammerofen bei 110 °C in einem Stickstoffstrom, welchem 25 ml/h konzentrierte Salpetersäure zudosiert wurden, katalytisch entbindert. Anschließend wurden die Proben in einem elektrisch beheizten Ofen in trockenem Stickstoff durch Aufheizen mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1360 °C, Halten bei dieser Temperatur über eine Stunde und langsames Abkühlen im Ofen gesintert. Die Dichte der Proben betrug mehr als 7,1 g/cm³. Die metallographische Untersuchung von Querschliffen zeigte ein ferritisch/perlitisches Gefüge mit länglichen Poren. Der Kohlenstoffgehalt der Proben lag bei 0,5 Gew.-%.

Die Proben wurden durch Austenitisieren bei 870 °C, Ölabschreckung und Anlassen bei 200 °C über eine Stunde wärmebehandelt. Ihre Härte lag danach bei 43 HRC

5 Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 30 Gew.-% des groben Eisenpulvers durch Carbonyleisenpulver ($d_{90}= 10$ Mikrometer) ersetzt wurde. Die nach dem Sintern erreichte Dichte lag bei 7,3 g/cm³, der Kohlenstoffgehalt bei 0,5 Gew.-%. Das Gefüge war etwas gleichmäßiger als bei der Probe von Beispiel 1 und der Anteil länglicher Poren geringer. Nach der Wärmebehandlung wurde eine Härte von 46 HRC erreicht.

Vergleichsbeispiel

- 15 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch das grobe Eisenpulvers vollständig durch Carbonyleisenpulver ($d_{90}= 10$ Mikrometer) ersetzt wurde. Die nach dem Sintern erreichte Dichte lag bei 7,6 g/cm³, der Kohlenstoffgehalt bei 0,5 Gew.-%. Alle Poren waren rund und kleiner als in den Beispielen 1 oder 2. Nach der Wärmebehandlung wurde eine Härte von 55 HRC erreicht.
- 20 Die Beispiele zeigen, dass auch mit vergleichsweise außerordentlich groben Metallpulvern Eigenschaften von Sinterformteilen erreicht werden, die typischen Eigenschaften von durch Pressen und Sintern erzeugten Formteilen in nichts und typischen Eigenschaften üblicher pulver-spritzgegossener Teile kaum nachstehen.

Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum Metallpulverspritzguss

Patentansprüche

- 5 1. Metallpulverspritzgussmasse, die
- a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die
 gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln
 mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pul-
 vers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,
- 10 b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und
- c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel
 enthält.
2. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 15 Partikel des Eisen enthaltenden Pulvers zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die
 Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindes-
 tens 50 Mikrometer aufweisen.
3. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 20 Partikel des Eisen enthaltenden Pulvers zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die
 Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindes-
 tens 60 Mikrometer aufweisen.
4. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 25 Gesamtmenge des enthaltenen Metallpulvers zu mindestens 90 Gew.-% Eisen ist.
5. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
- thermoplastische Binder aus einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoxi-
 methylenhomo- oder -copolymerisats und 0 bis 50 Gew.-% eines mit dem Polyoxi-
30 methylenhomo- oder copolymerisat nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch
 ohne Rückstand entfernen lässt, oder einer Mischung solcher Polymeren besteht.
6. Verfahren zum Metallpulverspritzguss, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Me-
 tallpulverspritzgussmasse, die
- 35 a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die
 gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln
 mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pul-
 vers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,

11

- b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und
- c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel enthält, durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile sintert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22F3/22 B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KARATAS C., SERITAS S.: "Rheological Properties of MIM Feedstocks Produced from Gas and Water-Atomized 316L Stainless Steel Powders"	1-4,6
Y	ADVANCES IN POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, 2001, pages 445-451, XP0001179265 figure 3; tables 2,3	5
X	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; ARAKIDA Y ET AL: "Powder injection molding as a metal forming process. Effects of powder morphology, size and size distribution" XP002269475 Database accession no. EIX92011131878 abstract	1,6
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

11 February 2004

Date of mailing of the International search report

01/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11624

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>-& KEY ENG MAT; KEY ENGINEERING MATERIALS 1991, vol. 53-55, 1991, pages 377-382, XP0001179328 figures 2,4</p> <p>EP 0 446 708 A (BASF AG) 18 September 1991 (1991-09-18) cited in the application abstract</p>	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/11624

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box I.1

It would appear from the description (page 4, lines 34 to 36) and the examples that the metal powder in the claimed metal powder injection moulding compound contains at least 50 wt.% of an iron-containing powder with a particle size, expressed as the d-90 value, of at least 40 micrometers. The subject matter of claim 1 was therefore regarded as being directed to a metal powder injection moulding compound that contains at least 50 wt.% of an iron-containing powder with a particle size, expressed as the d-90 value, of at least 40 micrometers. The d-90 value states that 90 wt.% of the powder in question is in the form of particles with a particle size of at most this d90 value.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11624

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0446708	A	18-09-1991	DE 4007345 A1	12-09-1991
			DE 59104108 D1	16-02-1995
			EP 0446708 A2	18-09-1991
			JP 3171264 B2	28-05-2001
			JP 5098306 A	20-04-1993
			US 5198489 A	30-03-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F3/22 B22F1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KARATAS C., SERITAS S.: "Rheological Properties of MIM Feedstocks Produced from Gas and Water-Atomized 316L Stainless Steel Powders" ADVANCES IN POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, 2001, Seiten 445-451, XP0001179265	1-4,6
Y	Abbildung 3; Tabellen 2,3	5
X	DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; ARAKIDA Y ET AL: "Powder injection molding as a metal forming process. Effects of powder morphology, size and size distribution" XP002269475 Database accession no. EIX92011131878 Zusammenfassung	1,6
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>-& KEY ENG MAT; KEY ENGINEERING MATERIALS 1991, Bd. 53-55, 1991, Seiten 377-382, XP0001179328 Abbildungen 2,4</p> <p>EP 0 446 708 A (BASF AG) 18. September 1991 (1991-09-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p>	5

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☒ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/SA/ 210

Fortsetzung von Feld I.1

Aus der Beschreibung (Seite 4, Zeile 34-36) und den Beispielen geht hervor, daß das Metallpulver in der erfindungsgemäßen Metallpulverspritzgussmasse mindestens 50 Gew.% eines Eisen enthaltenden Pulvers mit einer Partikelgröße, ausgedrückt als d90-Wert, von mindestens 40 Mikrometer enthält. Deshalb wurde der Gegenstand des Anspruchs 1 als auf einer Metallpulverspritzgussmasse, die mindestens 50 Gew.% eines Eisen enthaltenden Pulvers mit einer Partikelgröße, ausgedrückt als d90-Wert, von mindestens 40 Mikrometer enthält gerichtet angesehen. Der d90-Wert besagt, daß 90 Gew% des betreffenden Pulvers in Form von Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens diesem d90-Wert vorliegen.

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0446708 A	18-09-1991	DE 4007345 A1	12-09-1991
		DE 59104108 D1	16-02-1995
		EP 0446708 A2	18-09-1991
		JP 3171264 B2	28-05-2001
		JP 5098306 A	20-04-1993
		US 5198489 A	30-03-1993